

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **63038154 A**(43) Date of publication of application: **18.02.88**

(51) Int. Cl.

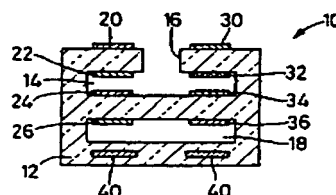
G01N 27/46**G01N 27/58**(21) Application number: **61183099**(22) Date of filing: **04.08.86**(71) Applicant: **NGK INSULATORS LTD**(72) Inventor:
**NODA MAKOTO
KATO NOBUHIDE
KURACHI HIROSHI****(54) NOX SENSOR****(57) Abstract:**

PURPOSE: To improve the accuracy of detecting NOX in a gas to be measured by forming two electrochemical oxygen partial pressure detecting elements into integral structure.

CONSTITUTION: The 1st electrochemical oxygen pump cell is formed of outside and inside pumps 20, 22 and the solid electrolyte part of a body 12, and the 1st electrochemical oxygen sensor is formed of measuring and reference electrodes 24, 26 and the solid electrolyte part of the body 12 to constitute the 1st electrochemical oxygen partial pressure detecting element as a whole. The 2nd electrochemical oxygen partial pressure detecting element is similarly constituted of the outside and inside pump electrodes 30, 32, the measuring and reference electrodes 34, 36 and the solid electrolyte part of the body 12. The NOX content in the gas to be measured is obtd. in accordance with the two information values of the oxygen partial pressures from both the detecting elements. Since the two detecting elements are made into the integral structure within the element, the oxygen partial pressure near the NOX detecting part is measurable and there is no temp. difference between the oxygen partial

pressure detecting part and the NOX detecting part. Since the temp. to affect the output is negligible, the accuracy of detecting the NOX in the gas to be measured is improved.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-38154

⑬ Int. Cl.⁴

G 01 N 27/46
27/58

識別記号

庁内整理番号

J-7363-2G
B-7363-2G

⑭ 公開 昭和63年(1988)2月18日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全12頁)

⑮ 発明の名称 NO_x センサ

⑯ 特 願 昭61-183099

⑰ 出 願 昭61(1986)8月4日

⑱ 発 明 者 野 田 眞 愛知県名古屋市天白区久方1丁目153番地 相生山住宅49号棟206号
⑲ 発 明 者 加 藤 伸 秀 愛知県海部郡蟹江町大字蟹江本町字ヤノ割35番地の1
⑲ 発 明 者 倉 知 寛 愛知県江南市大字和田勝佐字西郷勝堂106番地
⑳ 出 願 人 日本碍子株式会社 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
㉑ 代 理 人 弁理士 中島 三千雄 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

NO_x センサ

2. 特許請求の範囲

(1) 被測定ガス中のNO_x含有量を測定するための装置にして、

酸素イオン伝導性の固体電解質と一対の電極とを含む第一の電気化学的酸素ポンプセルと、酸素イオン伝導性の固体電解質と一対の電極とを含む第一の電気化学的酸素センサセルと、前記被測定ガスを外部の被測定ガス存在空間から所定の拡散抵抗の下に導き、前記第一の酸素ポンプセルの一方の電極及び前記第一の酸素センサセルの一方の電極にそれぞれ接触せしめる第一の拡散律速手段と、前記第一の酸素センサセルの他方の電極に所定の基準ガスを接触せしめる第一の基準ガス導入手段とを含む第一の電気化学的酸素分圧検出素子と、

酸素イオン伝導性の固体電解質と一対の電極とを含む第二の電気化学的酸素ポンプセルと、

酸素イオン伝導性の固体電解質と一対の電極とを含む第二の電気化学的酸素センサセルと、前記第一の電気化学的酸素分圧検出素子の第一の拡散律速手段と實質的に同一の拡散抵抗の下に前記被測定ガスを導き、前記第二の酸素ポンプセルの一方の電極及び前記第二の酸素センサセルの一方の電極にそれぞれ接触せしめる第二の拡散律速手段と、前記第一の電気化学的酸素分圧検出素子の第一の基準ガス導入手段と同様な基準ガスを前記第二の酸素センサセルの他方の電極に接触せしめる第二の基準ガス導入手段とを含み、且つ前記第二の拡散律速手段を通じて導かれた被測定ガスが接触せしめられる、前記第二の酸素ポンプセル及び第二の酸素センサセルのそれぞれの前記一方の電極の少なくとも何れか一方に窒素酸化物還元触媒を付与して、かかる窒素酸化物還元触媒にて被測定ガス中に存在するNO_xを還元せしめた状態下において、酸素分圧の検出を行なうようにした第二の電気化学的酸素分圧検出素子とを、

含み、それら第一及び第二の電気化学的酸素分圧検出素子にてそれぞれ検出され、出力される酸素分圧情報値の差に基づいて、被測定ガス中の NO_x 含有量を求めるようにしたことを特徴とする NO_x センサ。

(4) 前記窒素酸化物還元触媒が、ロジウム、酸化コバルト、酸化ニッケル、パラジウム、酸化セリウム、酸化ランタンの何れか一つ、若しくはそれらのうちの二つ以上の混合物である特許請求の範囲第1項記載の NO_x センサ。

(5) 前記窒素酸化物還元触媒の付与が、電極内に分散せしめられた状態において、電極域に形成された窒素酸化物還元触媒層として存在する状態において、或いはセラミックコーティング層を介して若しくは該セラミックコーティング層中に存在する状態において、行なわれている特許請求の範囲第1項または第2項記載の NO_x センサ。

(6) 前記第一の電気化学的酸素分圧検出素子と前記第二の電気化学的酸素分圧検出素子とが、一

体的な素子として構成されている特許請求の範囲第1項乃至第3項の何れかに記載の NO_x センサ。

(7) 前記第一の拡散律速手段と前記第二の拡散律速手段とが、及び/又は、前記第一の基準ガス導入手段と前記第二の基準ガス導入手段とが、一体的な構造として設けられている特許請求の範囲第4項記載の NO_x センサ。

(8) 前記第一の電気化学的酸素分圧検出素子における第一の酸素ポンプセルの電極と第一の酸素センサセルの電極との少なくとも一組が、共通極とされている特許請求の範囲第4項または第5項記載の NO_x センサ。

(9) 前記第二の電気化学的酸素分圧検出素子における第二の酸素ポンプセルの電極と第二の酸素センサセルの電極との少なくとも一組が、共通極とされている特許請求の範囲第4項または第5項記載の NO_x センサ。

(10) 前記第一及び第二の電気化学的酸素分圧検出素子のそれぞれの酸素ポンプセル部分及び酸素

センサセル部分を加熱するためのヒータ手段が、一体的に設けられている特許請求の範囲第1項乃至第7項の何れかに記載の NO_x センサ。

3. 発明の詳細な説明

(技術分野)

本発明は、 NO_x センサに係り、特に内燃機関の排出ガスや、燃焼炉、ボイラ等における各種の燃焼排ガス、更には麻酔用ガス等のガス中に存在する NO_x 量を効果的に検出することの出来る装置に関するものである。

(従来技術とその問題点)

従来から、雰囲気中の NO_x （窒素酸化物）を検出する装置の一つとして、濃淡電池式の NO_x 検知センサが提案されており、例えば特開昭59-91358号公報には、触媒性の電極を備えた笑気ガスセンサが明らかにされ、また米国特許第4199425号明細書には、酸素センサにおいて、分解のために電極にロジウムを含有せしめたものが、明らかにされている。

しかしながら、このような濃淡電池式の NO_x

検知センサにあっては、被測定ガス中の任意の NO_x 濃度変化に対する出力（起電力）の変化が、被測定ガス中の酸素分圧の影響を受けるために、一定ではないところから、即ち高酸素濃度の場合には、任意の NO_x 濃度変化に対する出力変化は小さく、逆に低酸素濃度の場合には、その出力変化は大きくなるものであるところから、被測定ガス中の酸素分圧が既知である必要があり、このため酸素分圧検出器を付加的に追加せざるを得なかった。また、検出された酸素分圧に基づいて、 NO_x 濃度に対応する出力を補正する必要もあったのである。更に、高酸素分圧領域における任意の NO_x 濃度変化による出力（起電力）変化は微小であり、精度（精度）の低下を生ずる等の問題を内在していたのである。

(解決手段)

ここにおいて、本発明は、かかる事情を背景にして為されたものであって、その特徴とするところは、被測定ガス中の NO_x 含有量を測定するための装置にして、(a) 酸素イオン伝導性の固体

電解質と一対の電極とを含む第一の電気化学的酸素ポンプセルと、酸素イオン伝導性の固体電解質と一対の電極とを含む第一の電気化学的酸素センサセルと、前記被測定ガスを外部の被測定ガス存在空間から所定の拡散抵抗の下に導き、前記第一の酸素ポンプセルの一方の電極及び前記第一の酸素センサセルの一方の電極にそれぞれ接触せしめる第一の拡散律速手段と、前記第一の酸素センサセルの他方の電極に所定の基準ガスを接触せしめる第一の基準ガス導入手段とを含む第一の電気化学的酸素分圧検出素子と、(b) 酸素イオン伝導性の固体電解質と一対の電極とを含む第二の電気化学的酸素ポンプセルと、酸素イオン伝導性の固体電解質と一対の電極とを含む第二の電気化学的酸素センサセルと、前記第一の電気化学的酸素分圧検出素子の第一の拡散律速手段と実質的に同一の拡散抵抗の下に前記被測定ガスを導き、前記第二の酸素ポンプセルの一方の電極及び前記第二の酸素センサセルの一方の電極にそれぞれ接触せしめる第二の拡散律速手段と、前記第一の電気化学

的酸素分圧検出素子の第一の基準ガス導入手段と同様な基準ガスを前記第二の酸素センサセルの他方の電極に接触せしめる第二の基準ガス導入手段とを含み、且つ、前記第二の拡散律速手段を通じて導かれた被測定ガスが接触せしめられる、前記第二の酸素ポンプセル及び第二の酸素センサセルのそれぞれの前記一方の電極の少なくとも何れか一方に窒素酸化物還元触媒を付与して、かかる窒素酸化物還元触媒にて被測定ガス中に存在するNO_xを還元せしめた状態下において、酸素分圧の検出を行なうようにした第二の電気化学的酸素分圧検出素子とを含み、それら第一及び第二の電気化学的酸素分圧検出素子にてそれぞれ検出され、出力される酸素分圧情報値の差に基づいて、被測定ガス中のNO_x含有量を求めるようにしたことにある。

ここで、窒素酸化物還元触媒としては、ロジウム、酸化コバルト、酸化ニッケル、パラジウム、酸化セリウム、酸化ランタン等の一種またはそれらの混合物等が用いられるものであるが、なかで

もロジウムは、触媒能、使用雰囲気での安定性、白金電極との密着性から、特に好適に用いられることとなる。

なお、かかる本発明において、前記電極に対する窒素酸化物還元触媒の付与は、かかる電極内に分散せしめられた状態において、また該電極域に形成された窒素酸化物還元触媒層として存在する状態において、或いはセラミックコーティング層を介して若しくは該セラミックコーティング層中に存在する状態において、行なわれることとなるのである。

また、特に、本発明の好ましい実施態様によれば、前記第一の電気化学的酸素分圧検出素子と前記第二の電気化学的酸素分圧検出素子とは、一体的な素子として構成されており、なかでも、前記第一の拡散律速手段と前記第二の拡散律速手段とが、及び／又は、前記第一の基準ガス導入手段と前記第二の基準ガス導入手段とが、一体的な構造として設けられている。

さらに、本発明の他の実施態様に従えば、前記

第一の電気化学的酸素分圧検出素子における第一の酸素ポンプセルの一対の電極と第一の酸素センサセルの一対の電極とのうちの少なくとも一組が、共通極とされており、また前記第二の電気化学的酸素分圧検出素子における第二の酸素ポンプセルの一対の電極と第二の酸素センサセルの一対の電極とのうちの少なくとも一組が、共通極とされることとなる。

更にまた、本発明に従う好ましい実施態様によれば、かかる第一及び第二の電気化学的酸素分圧検出素子のそれぞれの酸素ポンプセル及び酸素センサセル部分を加熱するために、ヒータ手段が、一体的に設けられ、このヒータ手段による加熱によって、それぞれの素子とその作動温度に効果的に加熱せしめられて、保持されることとなる。

(作用・効果)

このように、本発明に従うNO_xセンサは、従来からよく知られている酸素センサ構造の二種類の電気化学的酸素分圧検出素子を有し、そして一方の素子では通常の酸素分圧の検出を行なう一方、

他方の素子では電極に付与された窒素酸化物還元触媒によって被測定ガス中の NO_x を還元せしめ、そしてその NO_x 量に対応して増大した酸素量に基づき酸素分圧を検出するようにしたものであるが、それら電気化学的酸素分圧検出素子にてそれぞれ検出され、出力される酸素分圧情報値としては、一般に、それぞれの素子における酸素ポンプセルのポンピング電流(I_p)となるのであり、この出力としてのポンピング電流(I_p)は、被測定ガス中の酸素分圧(NO_x 分解に伴う酸素分圧の増加分も含めて)に対して直線性を有しているのである。

即ち、広域酸素分圧領域において、被測定ガス中の任意の NO_x 濃度変化に対する出力(I_p)の変化は一定であり、従来の濃淡電池式のような被測定ガス中の酸素分圧に影響されることはなく、且つ被測定ガス中の酸素分圧の変化(増加)による NO_x 検出感度の低下を招くことはないのである。しかも、被測定ガス中の NO_x 濃度を、白金電極の如き通常の電極と窒素酸化物還元触媒付与

電極との間の双方の出力差として検出するものであるところから、酸素分圧検出器を別途に追加する必要もないのである。

また、本発明にあっては、酸素分圧検出手段としての第一の電気化学的酸素分圧検出素子と、 NO_x 検出手段としての第二の電気化学的酸素分圧検出素子とは、好適には、素子内に一体化せしめられた構造とされるものであるところから、そのような一体化構造の採用によって、(a) NO_x 検出部の極めて近傍の酸素分圧を測定することが出来、また(b) 酸素分圧検出部と NO_x 検出部との間の温度差がなく、出力に影響を与える温度の項を無視することが出来ることにより、被測定ガス中の NO_x 検出精度を著しく向上せしめることが出来る等の特徴を発揮する。

ところで、被測定ガスが複数組成(例えば CO 等を含む)である場合においても、前記したように酸素分圧を変化せしめるガス成分(CO 等)が既知である必要がある。つまり、一般の濃淡電池式酸素センサに用いられる白金電極には、 CO 等

の還元性ガスに対する触媒作用があり、それ故 CO 等の還元性ガス濃度により被測定ガス中の酸素濃度に影響を与えることとなり、出力(起電力)を補正する際に、被測定ガスの組成(酸素及び還元性ガス)が既知である必要があるのである。

而して、白金電極の如き通常の電極と窒素酸化物還元触媒を付与した電極とを並列配置した構造の、本発明に従う1.方式の NO_x 検知センサにおいては、ガス組成により双方の酸素分圧は変化するが、双方の電極間の酸素分圧(NO_x 分解に伴う酸素増加分も含めて)の差は、 NO_x 濃度のみを示すこととなるのである。即ち、双方の電極間の出力差は、一義的に NO_x 濃度と算出されるのである。従って、被測定ガスが複数組成である場合において、かかる本発明に従う1.方式の NO_x 検知センサの精度は、従来の濃淡電池式に比べて極めて向上することとなるのである。

(実施例)

以下に、本発明を更に具体的に明らかにするために、本発明の幾つかの実施例を、図面に基づい

て、詳細に説明することとする。

先ず、本発明に従う NO_x センサの一例を示す第1図(a)及び(b)において、センサ素子10は細幅の長手の板状体を呈するものであって、その先端部に、本発明に従う第一及び第二の電気化学的酸素分圧検出素子が一体的に組み込まれた構造とされている。

すなわち、このセンサ素子10は、イットリウム添加ジルコニアの如き酸素イオン伝導性の固体電解質から実質的に構成される板状の本体12を有しており、またこの本体12の先端側内部に、所定のガス拡散抵抗を有する拡散律速手段としての円形の平坦空間14が形成されており、更にこの平坦空間14の中心部に対してガス流入孔16が連通せしめられて、外部の被測定ガス存在空間から所定の被測定ガスが該平坦空間14内に導かれるようになっている。また、本体12内には、その長手方向に延びる基準ガス導入手段としての空気通路18が設けられており、この空気通路18は、本体12の基部において外部に開口し、基準

ガスとしての大気が、かかる空気通路18内に導かれるようになっている。

そして、かかる実質的に固体電解質からなる本体12の前記ガス流入孔16の設けられた先端部分には、その外面に接した状態において、該ガス流入孔16を挟んで対称的に独立した円弧状の外側ポンプ電極20、30が設けられており、これら外側ポンプ電極20、30に対応して、平坦空間14内には、それぞれ独立した内側ポンプ電極22、32が設けられている。また、一方の内側ポンプ電極32上には、ロジウムがペースト状で印刷されて焼結せしめられ、ロジウム層として付与されている。また、本体12の平坦空間14と空気通路18に挟まれる固体電解質部分には、平坦空間14に露呈される側の面に接して、独立した二つの測定電極24、34が設けられており、更にそれら測定電極24、34に対応して空気通路18側の面には、それぞれ独立した二つの基準電極26、36が設けられているのである。

かくの如き構造において、一方の外側ポンプ電

極32との間にも、同様に、そのリード部を通じて外部の所定のポンプ電源から電流が通電せしめられて、そこに公知の酸素ポンピング作用が行なわれるようになっているが、前述の如く、この内側ポンプ電極32にはロジウムが付与されているところから、この内側ポンプ電極32に接触せしめられる、外部の被測定ガス存在空間から導かれた被測定ガス中のNO_xは、ロジウムによる還元作用を受けることとなる。そして、その還元、分解作用によって増大する酸素も、かかる酸素ポンピング作用によって制御されることとなるのであり、そしてそのような酸素ポンピング作用によって制御される平坦空間14内における雰囲気中の酸素濃度と、空気通路18内における基準ガス(大気)の酸素濃度との差に基づく起電力が、他の一組の測定電極34と基準電極36とによって検出されるようになっているのである。従って、他の一組の外側ポンプ電極30と内側ポンプ電極32と本体12の固体電解質部分とによって、第二の電気化学的酸素ポンプセルが構成され、また

極20と内側ポンプ電極22とは、それらのリード部を介して外部の所定のポンプ電源(図示せず)に接続されて、それら電極間に所定の電流が流されることによって、よく知られているような酸素ポンピング作用が行なわれるようになっており、そしてそのようなポンピング作用によって変化せしめられる平坦空間14内の雰囲気中の酸素濃度と空気通路18内の基準ガス(空気)中の酸素濃度との濃度差に基づく起電力が、また公知のようにして、一方の測定電極24と基準電極26との組み合わせにおいて検出されるようになっているのである。従って、ここでは、一組の外側ポンプ電極20と内側ポンプ電極22と本体12の固体電解質部分とによって、第一の電気化学的酸素ポンプセルが構成され、また一組の測定電極24と基準電極26と本体12の固体電解質部分とによって、第一の電気化学的酸素センサセルが形成され、全体として、第一の電気化学的酸素分圧検出素子となっているのである。

また、他の一組の外側ポンプ電極30と内側ポ

他の一組の測定電極34と基準電極36と本体12の固体電解質部分とによって、第二の電気化学的酸素センサセルが構成されることとなり、全体として、第二の電気化学的酸素分圧検出素子となっているのである。

そして、センサ素子10の本体12内の空気通路18を形成する外側隔壁内には、上記の如き第一及び第二の電気化学的酸素分圧検出素子を所望の作動温度に加熱し、また温度保持し得るように、ヒータ素子40が埋設されており、このヒータ素子40に対する外部からの給電によって、それぞれの酸素分圧検出素子を加熱し得ようになっている。

従って、このような構造のNO_xセンサ素子10にあつては、第一の電気化学的酸素分圧検出素子(10、14、18、20、22、24、26)によって、被測定ガス中の酸素分圧(濃度)が検出される一方、他方の第二の電気化学的酸素分圧検出素子(10、14、18、30、32、34、36)によって、ロジウムにより還元分解された

NO_xからの酸素を含む被測定ガス中の酸素分圧（濃度）が検出され、そしてそれら検出素子から出力される二つの酸素分圧情報値、一般にポンピング電流値（I_p）の差に基づいて、被測定ガス中のNO_x含有量が求められることとなるのである。

因みに、かかる構造の装置において、本体12を構成する固体電解質として、イットリウム添加ジルコニアを用い、また電極20、22、24、26、30、34、36の材料として白金を用いると共に、電極32は白金で形成された電極上にロジウムがペースト状で印刷され、焼結された構造と為して、更にヒータ素子40も白金で形成する一方、平坦空間14のガス拡散層厚さを15μmとし、且つその直径を3.5mmと為し、またガス流入孔16の直径を0.8mm、その長さを0.4mmと為し、更に電極20及び30の大きさを、幅：1mm、長さ：2mmの円弧形状として形成したのについて実験した結果は、以下の通りであった。

すなわち、かかるセンサ素子10のヒータ素子

40に通電して、センサ素子の温度を500℃の一定温度に調整し、保持した状態下において、被測定ガスに接触せしめた。そして、被測定ガス中の窒素酸化物NO_x（NO及びNO₂）の濃度を種々変化させて得られた結果は、下記第1表及び第2表の通りであった。また、この得られた信号と窒素酸化物濃度との相関を、第4図及び第5図に示した。

これら相関データから明らかなように、得られた信号（ポンピング電流：I_p）に基づいて、窒素酸化物NO_x（NO及びNO₂）の濃度の測定を行なうことが可能であることが、容易に理解されるのである。

第 1 表

ガ ス 成 分			出 力			
O ₂ (%)	NO (ppm)	CO (ppm)	第一の検出素子 (Pt電極)		第二の検出素子 (Rh電極)	
			I _p (mA)	P O ₂ (%)	I _p (mA)	P O ₂ (%)
2.683	0	0	0.129	2.670	0.130	2.679
1	800	1	0.129	2.672	0.132	2.723
1	2410	1	0.130	2.678	0.136	2.804
1	4020	1	0.130	2.680	0.139	2.878

第 2 表

ガ ス 成 分		出 力			
O ₂ (%)	NO ₂ (ppm)	第一の検出素子 (Pt電極)		第二の検出素子 (Rh電極)	
		I _p (mA)	P O ₂ (%)	I _p (mA)	P O ₂ (%)
0.510	0	0.024	0.504	0.024	0.506
1	340	0.024	0.505	0.026	0.540
1	680	0.025	0.508	0.028	0.574
1	1020	0.025	0.510	0.030	0.610

なお、上例のセンサ素子10においては、第二の電気化学的酸素分圧検出素子における酸素ポンプセルの内側ポンプ電極32に対してロジウムが付与されているが、以下の実験においては、かかる内側ポンプ電極32は白金電極のままと為す一方、第二の酸素センサセルを構成する測定電極34が、白金で形成された電極層上にロジウムがペースト状で印刷され、そして焼結されて、付与された構造として、形成されている。

そして、このセンサ素子の電気ヒータ素子40に、上記と同様に通電した状態において、センサ素子を被測定ガスに接触せしめて測定を行ない、CO（還元性ガス）共存下において、被測定ガス中の窒素酸化物（NO）の濃度を変化させることにより、それぞれの検出素子におけるポンピング電流（I_p）及び酸素分圧（P O₂）を求めた。この得られたデータが下記第3表に示され、そして得られた信号（ポンピング電流の差：Δ I_p）と窒素酸化物濃度との相関が、第6図に示されている。

かかる第6図から明らかなように、各検出素子において得られる信号(センサのポンピング電流)に基づいて、還元性ガス共存下においても、窒素酸化物濃度の測定を行なうことが出来ることが、容易に理解されるところである。

第 3 表

ガ ス 成 分			出 力			
O ₂ (%)	NO(ppm)	CO(ppm)	第一の検出素子(Pt電極)		第二の検出素子(Rh電極)	
			I _p (mA)	Po ₂ (%)	I _p (mA)	Po ₂ (%)
2.576	0	1940	0.120	2.480	0.120	2.479
↑	770	↑	0.120	2.482	0.122	2.518
↑	2310	↑	0.121	2.489	0.126	2.596
↑	3860	↑	0.121	2.492	0.130	2.672

他方の酸素分圧検出電極62は白金で作られた上に、ロジウムが印刷されて、焼成せしめられることによって付与された状態において、形成されているのである。

なお、第2図(b)から明らかなように、ポンピング電極52、56は長方形状を為し、幅:1mm、長さ:2mmの寸法とされ、また酸素分圧検出電極60、62は、長方形状において、幅:0.5mm、長さ:1.6mmの寸法において、設けられている。

従って、このような構造のNO_xセンサ素子においては、ポンピング電極52と標準空気電極54と本体12の固体電解質部分とにより、第一の酸素ポンプセルが構成され、また酸素分圧検出電極60と標準空気電極54と本体12の固体電解質部分とにより、第一の酸素センサセルが構成され、そして第一の電気化学的酸素分圧検出素子が形成されることとなるのである。また、他方のポンピング電極56と標準空気電極58と本体12の固体電解質部分とにより、第二の酸素ポンプセ

また、第2図(a)及び(b)に示される、本発明に従うNO_xセンサの他の一実施例のセンサ素子10においては、実質的にジルコニア等の固体電解質からなる細幅の長手板状の本体12の先端部において、その両側部にそれぞれ開口する形態において、実質的に同一の所定の拡散抵抗を有するガス拡散律速スリット50、50が、厚さ:15μm、奥行:3.5mmの寸法において設けられている。

そして、かかるガス拡散律速スリット50と空気通路18にて挟まれた本体12の固体電解質部分の一方の側(スリット50側)には、互いに独立した二つのポンピング電極52、56が接して設けられ、また空気通路18側の面には、互いに独立したポンピング電極を兼ねる標準空気電極54、58がそれぞれ設けられ、そしてそれら電極52、56:54、58は、ここでは白金にて作られている。また、それぞれのガス拡散律速スリット50、50内に露呈せしめられる一方の酸素分圧検出電極60は、白金で構成させている一方、

ルが構成され、また酸素分圧検出電極62と標準空気電極58と本体12の固体電解質部分とにより、第二の酸素センサセルとが構成されて、第二の電気化学的酸素分圧検出素子が形成されることとなるのである。

そして、このような構造、寸法のNO_xセンサ素子10を用いて、COガス(還元性ガス)共存下において、被測定ガス中の窒素酸化物(NO)の濃度を変化させて測定を行ない、各検出素子からの酸素分圧情報として、ポンピング電流出力を検出して、酸素分圧値を求めた。また、かくして得られたデータを、下記第4表に示した。更に、得られた信号(I_p)とNOとの相関を、第7図に示した。

かかる第7図から明らかなように、得られた信号(センサポンピング電流)から、拡散律速ギャップの形状を変え、またCO、NO_x共存下においても、窒素酸化物(NO_x)の濃度測定を行なうことが出来ることが理解されるのである。

なお、上例とは異なり、ポンピング電極52及

び酸素分圧検出電極60、62を白金で作る一方、残る一つのポンピング電極56を白金で作る、更にその上にロジウムを付与した構造のセンサ素子に関しても、上述の酸素分圧検出電極62にロジウムを付与した場合と同様に、センサの信号(ポンピング電流)を基に、窒素酸化物の濃度測定を行ない、良い相関を得ることが出来た。

表 4

ガス成分	出力			
	第一の検出素子 (Pt電極)		第二の検出素子 (Pt電極)	
	I_p (mA)	P_{O_2} (%)	I_p (mA)	P_{O_2} (%)
O_2 (%)				
2.477	0.168	2.301	0.169	2.322
1	0.168	2.301	0.171	2.355
1	0.168	2.302	0.177	2.424
1	0.168	2.303	0.181	2.493
NO (ppm)				
0	0.168	2.301	0.171	2.355
690	0.168	2.301	0.171	2.355
2060	0.168	2.302	0.177	2.424
3440	0.168	2.303	0.181	2.493
NO_2 (ppm)				
170	0.168	2.301	0.171	2.355
3460	0.168	2.301	0.171	2.355
CO (ppm)				
1	0.168	2.301	0.171	2.355
1	0.168	2.302	0.177	2.424
1	0.168	2.303	0.181	2.493

さらに、第3図(a)及び(b)に示される、本発明に従う NO_x センサの更に異なる他の実施例においては、それぞれの電気化学的酸素分圧検出素子における酸素ポンプセルと酸素センサセルとが、それぞれ共通のセルとして構成されているところに特徴がある。

すなわち、ジルコニア等の酸素イオン伝導性の板状の固体電解質体70の一方の側の面に接して、二つのポンピング電極72、76が独立して設けられていると共に、所定の拡散抵抗を有するガス拡散律速層(セラミック多孔質層)80が設けられて、それらを被覆している一方、固体電解質体70の他方の側の面に接した状態において、二つの独立したポンピング電極74、78が多孔質なセラミックス層から構成されるガス拡散層82内に埋設された状態において設けられている。そして、これらポンピング電極72、74、78は白金で作られている一方、残りの一つのポンピング電極76は、前例と同様に、白金上にロジウムが印刷、一体的に焼成されて、付与せしめられた形

態の電極とされているのである。

そして、このような構造の NO_x センサ素子40を用いて測定するに際しては、ヒータ素子40に通電して、所定の作動温度に加熱する一方、ポンピング電極72と74及び76と78に一定電圧を印加し、そして目的とする被測定ガスに接触せしめらることとなる。これにより、電極72と74との間、及び76と78の間には、電極72及び76近傍の酸素濃度に対し、よく知られているように、拡散限界電流が生じるのであり、この拡散限界電流が、それぞれ酸素分圧に対応する情報値として取り出されることとなるのである。

そして、下記第5表には、上記のようにして得られた被測定ガス中の窒素酸化物(N_xO)の濃度を変化させて、検出されたデータが示されているのであり、また得られた信号と N_xO 濃度との相関が第8図に示されているのである。この第8図から明らかなように、得られた信号(センサの拡散限界電流)を基に、窒素酸化物(N_xO)濃度の測定を行なうことが出来ることが、容易に理

解されるところである。

第 5 表

ガ ス 成 分		出 力			
O ₂ (%)	N ₂ O(%)	第一の検出素子 (Pt電極)		第二の検出素子 (Rh電極)	
		I _p (mA)	Po ₂ (%)	I _p (mA)	Po ₂ (%)
20.0	1.0	1.748	20.0	1.791	20.5
1	5.0	1.774	20.3	1.948	22.3
1	10.0	1.791	20.5	2.158	24.7
1	30.0	1.879	21.5	2.988	34.2

ことが望ましく、その場合において、前記金属を主体とする材料を用いて、所望の電極及びリード部のパターンを固体電解質に印刷せしめ、その焼成によって、電極乃至はリード部が形成されるようにすることが望ましい。なお、そのような電極やリード部の剥離、断線等が生ずるのを防止するために、それら電極、リード部にジルコニア、アルミナ等のセラミックス微粉末を混入せしめて、その焼成時に、その接する層との一体化の向上を図ることが望ましい。

また、本発明に従う電極への窒素酸化物還元触媒の付与にあっても、上例の如く、電極金属上にロジウム層を形成せしめる場合の他、電極金属と混合されて電極内に分散せしめられた状態において、或いは電極上に形成されたセラミックコーティング層を介して、若しくはかかるセラミックコーティング中に存在する状態において、窒素酸化物還元触媒が適用されるようにすることも可能である。なお、それらの場合において、窒素酸化物還元触媒は、上記電極の形成手法と同様に、セラ

ところで、このような本発明において用いられる、高温において酸素イオン伝導性のある固体電解質には、従来からの電気化学反応を利用した酸素センサにおいて用いられている固体電解質の何れもが使用可能であり、例えばジルコニアにカルシアを固溶させたもの、ジルコニアにイットリヤを固溶させたもの、トリヤにイットリヤを固溶させたもの等がある。また、そのような固体電解質の形状としては、上記例示した平板状形態のものが好適であるが、その他、有底円筒状（試験管形状）等も採用することが出来、目的に応じて適宜に選択されることとなる。

そして、このような所定形状の固体電解質に接して設けられるポンプ電極（ポンピング電極）、測定電極乃至は基準電極（標準空気電極、酸素分圧検出電極）やそれらのリード部は、従来と同様に、白金、パラジウム、イリジウム、ルテニウム、オスミウム等の金属から主として構成されるものであり、特にそれらの電極類は、固体電解質の焼成と同時に、共に焼成されて、形成せしめられる

ミックスの微粉末と混合せしめられて適用され、同時焼成により、その密着性を向上せしめるようにすることが望ましい。

さらに、本発明に従うNO_xセンサのセンサ素子は、積層構造において形成されることが望ましく、そしてそのような積層構造の素子と為すに際しては、従来からよく知られている積層型の酸素センサの製造手法がそのまま適用され得るものであり、また多孔質な固体電解質や多孔質なセラミックス層の形成にあっても、コーティング法等にて形成することが出来、例えば拡散律速手段としての多孔質層は、それぞれのセルを別体に咬いば一体に焼成した後に、プラズマコーティング等にて付着、形成することも可能である。

なお、本発明における第一の電気化学的酸素分圧検出素子と第二の電気化学的酸素分圧検出素子とは、上例の如く、一体構造の素子として構成することが望ましいが、またそれらを別体構造とすることも可能であり、更にそれぞれの酸素分圧検出素子における拡散律速手段としては、上記例示

のスリット（平坦空間）タイプのもの、多孔質層タイプのものの他に、ガス流入孔（16）自体に、所定の拡散抵抗を与えたピンホールタイプのもの等も使用可能であるが、そのようなピンホールの口径やスリットの隙間厚さ、更には多孔質層のポロシティの大きさやその分布等は、適宜に調節されることとなる。

また、本発明にあっては、上記例示の如く、 NO_x センサ素子に設けられた第一及び第二の酸素分圧検出素子におけるそれぞれの電気化学的セルを加熱し、より望ましくは、素子（セル）温度を一定の温度に制御せしめるヒータ手段を設ける構造が好適に採用され、その場合において、ヒータ手段は、電気化学的セル、特に各酸素分圧検出セルの電極に対して絶縁されていることが、測定精度を向上せしめる上において望ましい。しかしながら、このようなヒータ手段の設置は、必ずしも必要ではなく、このようなヒータの配置と共に、或いはそのようなヒータの配置に代えて、被測定ガスを予め余熱炉等により加熱するようにしても

良いことは、言うまでもないところである。

以上、本発明に従う NO_x センサの幾つかの実施例について説明してきたが、本発明に係る NO_x センサは、そのような例示の具体的構造のみに限定されるものでは決してなく、本発明の趣旨を逸脱しない限りにおいて、従来から酸素センサとして知られている構造に従って、当業者の知識に基づいて種々なる変形、修正、改良等を加えた形態において実施され得るものであって、本発明がそのような実施形態のものをも含むものであることは、言うまでもないところである。

このように、本発明は、二つの電気化学的酸素分圧検出素子を含み、その一方の検出素子の酸素分圧検出電極の一つに、或いはポンピング電極の一つに、ロジウム等の窒素酸化物還元触媒を付与したものであって、これにより、ポンピング電極（若しくは拡散限界電流）を用いて、一般の窒素酸化物（ NO_x ）の濃度を効果的に測定することが出来、 CO 等の還元性ガス共存下においても、その影響を受けることなく、 NO_x の濃度を測定

することが出来ることとなったのである。

そして、かかる本発明に従う NO_x センサは、内燃機関の排出ガスや、加熱炉、ボイラ等における各種の燃焼排ガス、更には麻酔用ガス等における窒素酸化物（ NO_x ）を検出するセンサとして、有利に用いられることとなったのである。

4. 図面の簡単な説明

第1図（a）は、本発明に従う NO_x センサに用いられるセンサ素子の一例を示す横断面図〔第1図（b）における「-」断面図に相当〕であり、第1図（b）はそのようなセンサ素子の部分平面図である。第2図（a）及び第3図（a）は、それぞれ本発明に従う NO_x センサのセンサ素子の他の異なる例を示す第1図（a）に相当する横断面図であり、第2図（b）及び第3図（b）はそれぞれ第1図（b）に相当する部分平面図である。第4図乃至第8図は、それぞれ、例示の本発明に従う NO_x センサのセンサ素子を用いて得られた信号（差）と窒素酸化物濃度との相関を示すグラフである。

- | | |
|--------------------|------------|
| 10：センサ素子 | 12：本体 |
| 14：平坦空間 | 16：ガス流入孔 |
| 18：空気通路 | |
| 20、30：外側ポンプ電極 | |
| 22、32：内側ポンプ電極 | |
| 24、34：測定電極 | 26、36：基準電極 |
| 40：ヒータ素子 | |
| 50：ガス拡散律速スリット | |
| 52、56、72、74、76、78： | ポンピング電極 |
| 54、58：標準空気電極 | |
| 60、62：酸素分圧検出電極 | |
| 70：固体電解質体 | 80：ガス拡散律速層 |
| 82：ガス拡散層 | |

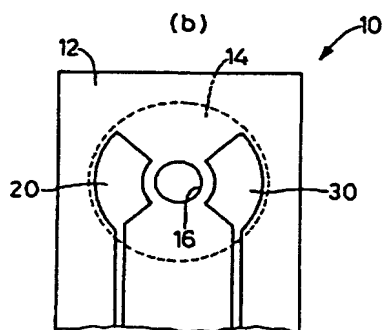
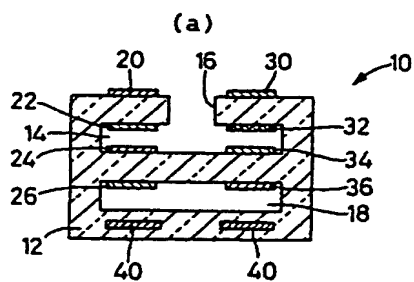
出願人 日本碍子株式会社

代理人 弁理士 中島 三千雄

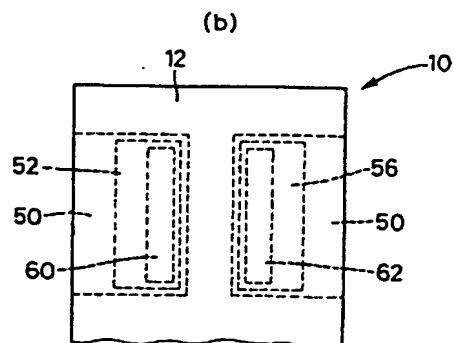
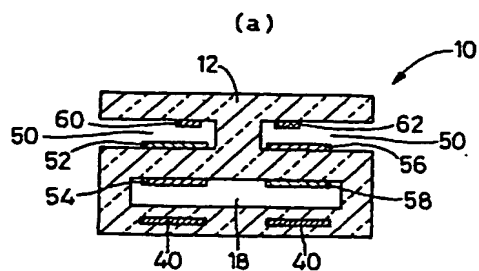
（ほか2名



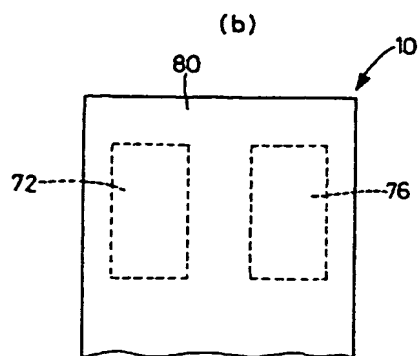
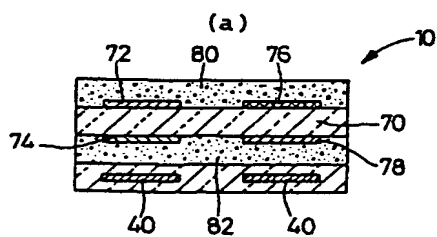
第 1 圖



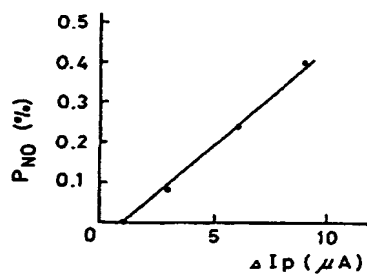
第 2 圖



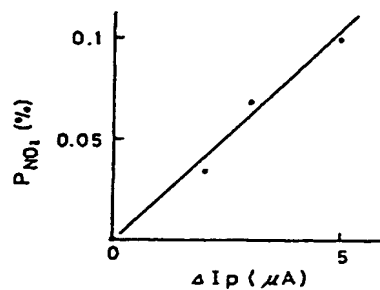
第 3 圖



第 4 圖

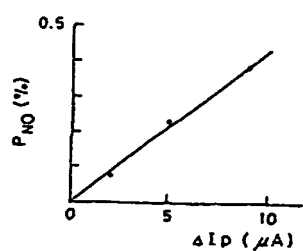


第 5 圖

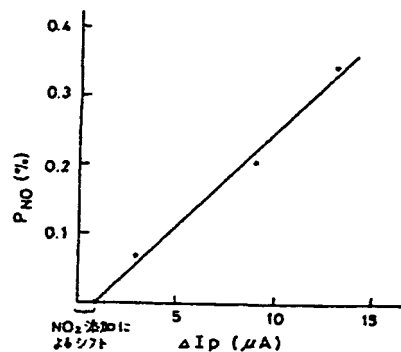


第 6 図

NO/CO/O₂/N₂ 系 (CO/NO ~ 1/2 当量)



第 7 図



第 8 図

